

SINTESIS DAN PENGGUNAAN CECAIR IONIK TERBITAN
N-METILPIROLIDINA DALAM TINDAK BALAS DIELS-ALDER

SOFIAN BIN IBRAHIM

Tesis ini dikemukakan
sebagai memenuhi Syarat penganugerahan
Ijazah Sarjana Sains (Kimia)

Fakulti Sains
Universiti Teknologi Malaysia

MEI 2004

Tesis ini dikemukakan
sebagai memenuhi syarat penganugerahan
ijazah Sarjana Sains (Kimia).

*Segala puji hanya pada Allah SWT
Selawat dan salam buat Junjungan Besar Nabi Muhammad SAW
Serta para pejuang Islam yang sentiasa istiqomah dalam menegakkan Islam di muka
bumi ini*

*Buat keluarga tercinta,
Terima kasih di atas pengorbanan dan kasih sayang kalian yang tidak terhingga*

PENGHARGAAN

Alhamdulillah, bersyukur ke hadrat Illahi kerana dengan keizinanNya dapat saya menyelesaikan Projek Sarjana yang telah diamanahkan ini dalam masa yang ditetapkan. Di kesempatan ini, ingin saya merakamkan setinggi-tinggi penghargaan dan jutaan terima kasih kepada Prof. Madya Dr. Mustaffa B. Shamsuddin, Prof. Dr. Hasnah Bt. Mohd Sirat dan Prof. Madya. Dr. Zakaria B. Bahari selaku penyelia dan ko-penyelia projek yang telah banyak meluangkan masa bagi membantu dan membimbing saya dalam menjayakan projek ini.

Ucapan terima kasih juga ditujukan kepada, kakitangan-kakitangan di Jabatan Kimia (Fakulti Sains) terutama sekali Prof. Madya. Dr. Farediah Bt. Ahmad, Pn. Mariam, En. Azmi, En. Azani dan En. Kadir atas bantuan yang diberikan sepanjang projek ini dijalankan.

Seterusnya ucapan terima kasih juga saya tujukan kepada rakan-rakan seperjuangan terutamanya Abdul Malik Muhammad Nur dan Mohammad Hafiz Ahmad Tajuddin atas bantuan serta sokongan moral kepada diri saya sepanjang kajian ini berjalan.

Abstrak

Penyelidikan mengenai penggunaan cecair ion sebagai pelarut alternatif kepada pelarut organik lazim dalam sintesis organik masih pada peringkat permulaan. Dalam kajian ini, garam *N*-metilpirolidinium iodida telah disintesis daripada tindak balas *N*-metilpirolidina dengan beberapa alkil iodida. Seterusnya, proses pertukaran anion secara metatesis telah dilakukan terhadap kesemua garam pirolidinium iodida tersebut dengan menggunakan argentum tetrafluoroborat dan argentum heksafluorofosfat untuk menghasilkan masing-masing garam pirolidinium tetrafluoroborat dan pirolidinium heksafluorofosfat. Semua garam yang dihasilkan telah dicirikan melalui analisis unsur CHN, takat lebur, ketumpatan, kekonduksian molar dan spektroskopi RMN-¹H. Julat takat lebur bagi kesemua garam *N*-metilpirolidinium adalah diantara suhu bilik sehingga 300 °C. Hubungan antara jenis anion, panjang rantai alkil dengan takat lebur, ketumpatan dan kekonduksian molar telah dikaji. Didapati panjang rantai kumpulan alkil tidak mempengaruhi takat lebur sesuatu garam. Walau bagaimanapun, kekonduksian molar kesemua garam tersebut didapati bertambah dengan pertambahan rantai alkil terhadap saiz anion yang digunakan. Ketumpatan bagi kesemua garam iodida, tetrafluoroborat dan heksafluorofosfat pula didapati meningkat dengan peningkatan saiz sebatian garamnya kerana sebatian yang bersaiz besar akan mempunyai ketumpatan yang lebih tinggi. Garam *N*-metil-*N*-propilpirolidinium tetrafluoroborat (**25**) yang merupakan cecair pada suhu bilik telah dipilih untuk dijadikan pelarut menggantikan pelarut organik lazim dalam tiga tindak balas Diels-Alder iaitu antara siklopentadiena (**37**) dengan maleik anhidrida (**41**) dan *N*-fenilmaleimida (**38**) serta *N*-fenilmaleimida (**38**) dengan 3-sulfolena (**44**). Dalam tindak balas ini, aduk yang terhasil terdiri daripada campuran stereoisomer *ekso* dan *endo*. Kesan haba terhadap peratus hasil dan nisbah stereoisomer aduk dalam tindak balas Diels-Alder telah dikaji. Stereoisomer *endo* didapati menjadi aduk utama sekiranya tindak balas Diels-Alder dilakukan dengan

kehadiran tenaga haba manakala stereoisomer *ekso* pula menjadi aduk utama sekiranya tindak balas berlaku pada keadaan yang sebaliknya. Walau bagaimanapun, peratus hasil dan nisbah *ekso/endo* bagi aduk-aduk tersebut didapati lebih tinggi berbanding dengan penggunaan pelarut organik lazim sama ada dengan atau tanpa kehadiran haba. Bagi tujuan pengesahan, kaedah pencirian dan pemisahan melalui kaedah K.L.N, K.L.N penyediaan, KG-SJ, RMN-¹H, CHN dan takat lebur telah digunakan.

Abstract

Research in the use of ionic liquid as an alternative solvent for conventional organic solvents in organic synthesis is still in the early stage. In this research, *N*-methylpyrrolidinium iodide salts have been synthesised from *N*-methylpyrrolidine with several alkyl iodides. The tetrafluoroborate and hexafluorophosphate salts were synthesised through metathesis reactions with silver tetrafluoroborate and silver hexafluorophosphate respectively. All salts obtained have been characterized using CHN elemental analysis, melting point, density, molar conductivity and ¹H-NMR spectroscopy. The melting point range for the *N*-methylpyrrolidine salts is between room temperature and up to 300°C. The correlations between type of anions and alkyl chain length with melting point, density and molar conductivities have been studied. It was found that the length of the alkyl chain has no effect on the melting point of all the iodides, tetrafluoroborates and hexafluorophosphates salts. However, the molar conductivities for the salts increase with increasing alkyl chains length and the type or the size of anion. The density of all the salts increase with increasing salts size. This is because salts with bigger size will have a higher density compared with those with smaller size. Room temperature ionic liquid *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium tetrafluoroborate (**25**) has been selected to be used as an alternative for organic solvents in three Diels-Alder reactions namely, cyclopentadiene (**37**) with maleic anhydride (**41**) and *N*-phenylmaleimide (**38**), and between *N*-phenylmaleimide (**38**) with 3-sulfolene (**44**). In these reactions, the adducts consist of a mixture of *exo* and *endo* stereoisomers. The effect of heat towards yield percentage and stereoisomer ratio in the Diels-Alder reactions has been studied. *Endo* adduct was found to be the main stereoisomer if the reactions were carried out in the presence of heat. In contrast, the *exo* adduct was the main stereoisomer when the reaction is carried without heat treatment. However, the yield percentages and ratio of *exo:endo* adducts in ionic liquid solvent are higher than in

conventional organic solvents either with or without the presence of heat. Preparative T.L.C, T.L.C, GC-MS, ^1H -NMR spectroscopy, CHN and melting point methods have been used to characterize and confirm the adduct.

KANDUNGAN

BAB	PERKARA	MUKA SURAT
	HALAMAN JUDUL	
	PENGESAHAN PENYELIA	ii
	PENGAKUAN	iii
	DEDIKASI	v
	PENGHARGAAN	vi
	ABSTRAK	vii
	ABSTRACT	ix
	KANDUNGAN	x
	SINGKATAN/SIMBOL/ISTILAH	xvi
	SENARAI JADUAL	xvii
	SENARAI RAJAH	xviii
	SENARAI SKEMA	xix
	SENARAI LAMPIRAN	xx
BAB 1	PENDAHULUAN	
	1.1 Latar Belakang	1
	1.2 Kombinasi Anion dan Kation yang digunakan	2
	1.2.1 Kation	2
	1.2.2 Anion	4
	1.2.3 Cecair Ionik Jenis Zwitter-Ion	5

1.3	Mengapa Memilih Cecair Ionik	5
1.3.1	Kepelbagaian Sifat Fiziknya	6
1.3.2	Mesra Alam	8
1.4	Penggunaan Cecair Ionik	8
1.4.1	Cecair Ionik Sebagai Mangkin Dwifasa	9
1.4.2	Cecair Ionik Sebagai Pelarut	10
1.4.3	Cecair Ionik Sebagai Elektrolit Bateri	12
1.4.4	Cecair Ionik Dan Bahan Api	13
1.5	Penyataan Masalah	13
1.6	Objektif Kajian	15

BAB II HASIL DAN PERBINCANGAN

2.1	Kaedah Umum Tindak Balas Pengkuatneran Dan Metatesis	16
2.2	Penyediaan Garam-garam Pirolidinium Iodida Daripada Sebatian <i>N</i> -metilpirolidina	18
2.2.1	Analisis Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi Garam Pirolidinium Iodida	20
2.3	Penyediaan Garam Tetrafluoroborat Daripada Garam Pirolidinium Iodida.	23
2.3.1	Analisis Unsur Dan Spektroskopi Bagi Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat	25
2.4	Penyediaan Garam Heksafluorofosfat Daripada Garam Pirolidinium Iodida	27
2.4.1	Analisis Unsur Dan Spektroskopi Bagi Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat	31
2.5	Penggunaan Cecair Ionik Dalam Sintesis Organik	32
2.6	Tindak Balas Diels-Alder	32

2.7	Tindak Balas Diels-Alder Antara <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Dengan Siklopentadiena (41)	35
2.7.1	Sintesis <i>N-endo</i> -norbonena-5,6- dikarboksimida (43) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan)	38
2.7.2	Sintesis <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6- dikarboksimida (44) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan)	41
2.7.3	Sintesis <i>N-endo</i> -norbonena-5,6- dikarboksimida (43) Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen)	43
2.8	Tindak Balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (45) Dan Siklopentadiena (41)	45
2.8.1	Sintesis <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> - dikarboksilik Anhidrida (46) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan)	47
2.8.2	Sintesis <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> - dikarboksilik Anhidrida (47) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan)	50
2.8.3	Sintesis <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> - dikarboksilik Anhidrida (46) Menggunakan Pelarut Etil Asetat	52
2.9	Tindak Balas Diels-Alder Antara Sulfolena (48) Dengan <i>N</i> -fenilmaleimida (42)	53
2.9.1	Sintesis <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen- 1,2-dikarboksimida (49) Menggunakan	

	Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan)	56
2.9.2	Sintesis <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan)	57
2.9.3	Sintesis <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen	58

BAB III EKSPERIMEN

3.1	Prosedur Am Eksperimen	60
3.2	Penyediaan Garam Pirolidinium Iodida (20)-(26) Daripada Sebatian <i>N</i> -metilpirolidina (19)	61
3.3	Penyediaan Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat (27)-(33) Daripada Garam Pirolidinium Iodida (20)-(26)	62
3.4	Penyediaan Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat (34)-(40) Daripada Garam Pirolidinium Iodida (20)-(26)	64
3.5	Tindak balas Diels-Alder Antara <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Dengan siklopentadiena (41) Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen	66
3.5.1	Tindak balas Diels-Alder Antara <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Dengan Siklopentadiena (41) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan)	67
3.5.2	Tindak balas Diels-Alder Antara <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Dengan Siklopentadiena (41) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan)	68

3.6	Tindak balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (45) Dengan Siklopentadiena (41) Menggunakan Pelarut Etil Asetat	69
3.6.1	Tindak balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (45) Dengan Siklopentadiena (41) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan)	70
3.6.2	Tindak balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (45) Dengan Siklopentadiena (41) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan)	72
3.7	Tindak balas Diels-Alder Antara 3-sulfolena (48) Dengan <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen	73
3.7.1	Tindak balas Diels-Alder Antara 3-sulfolena (48) Dengan <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan)	74
3.7.2	Tindak balas Diels-Alder Antara 3-sulfolena (48) Dengan <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan)	75
BAB IV	KESIMPULAN DAN CADANGAN	76
	APPENDIKS	80
	RUJUKAN	81
	LAMPIRAN	86

DAFTAR SINGKATAN / SIMBOL / ISTILAH

[Mpplim]BF ₄	-	<i>N</i> -metil- <i>N</i> - propilpirolidinium Tetrafluoroborat
RMN- ¹ H	-	Resonans Magnet Nukleus Proton
IM	-	Infra-merah
CHN	-	Karbon-Hidrogen-Nitrogen
K.L.N	-	Kromotografi Lapisan Nipis
KG	-	Kromotografi Gas
SJ	-	Spektrometer Jisim
DMSO	-	Dimetilsulfoksida
CDCl ₃	-	Kloroform
OMIT	-	Orbital Molekul Tenaga Tinggi
OMTR	-	Orbital Molekul Tenaga Rendah

SENARAI JADUAL

NO. JADUAL	TAJUK	MUKA SURAT
1.1	Sifat Fizik Beberapa Cecair Ionik	6
2.1	Sifat Fizik Garam Pirolidinium Iodida	19
2.2	Sifat Fizik Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat	24
2.3	Analisis Unsur CHN Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat	26
2.4	Sifat Fizik Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat	28
2.5	Analisis Unsur CHN Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat	31
2.6	Perbandingan Antara Aduk (43) Dan (44) Yang Diperolehi Melalui Penggunaan Pelarut Cecair Ionik Dan <i>p</i> -Xilen	37
2.7	Perbandingan Susunan Proton Pada Aduk (43) Dengan Stereoisomernya	41
2.8	Perbandingan Nilai δ Proton Pada Aduk (44) Dengan Stereoisomernya	43
2.9	Perbandingan Antara Aduk (46) Dan (47) Yang Diperolehi Melalui Penggunaan Pelarut Cecair Ionik Dan Etil Asetat	46
2.10	Perbandingan Nilai δ Proton Pada Aduk (46) Dengan Stereoisomernya	50
2.11	Perbandingan Nilai δ Proton Pada Aduk (47) Dengan Stereoisomernya	52
2.12	Perbandingan Antara Produk (49) Yang Diperolehi Melalui Penggunaan Pelarut Cecair Ionik Dan <i>p</i> -Xilen	55

SENARAI RAJAH

NO. RAJAH	TAJUK	MUKA SURAT
1.1	Beberapa Kation Yang Digunakan Dalam Penyediaan Cecair Ionik	3
1.2	Beberapa Contoh Garam Zwitter-Ion Berasaskan Sebatian Imidazolium	5
2.1	Kesan Panjang Rantai Karbon, R, Terhadap Takat Lebur Garam Ionik	29
2.2	Kesan Panjang Rantai Karbon, R, Terhadap Kekonduksian Molar Garam Ionik	30

SENARAI SKEMA

NO. SKEMA	TAJUK	MUKA SURAT
2.1	Kaedah Umum Bagi Tindak Balas Pengkuarteneran Dan Metatesis	17
2.2	Penyediaan Garam Iodida Daripada Sebatian <i>N</i> -metilpirolidina	18
2.3	Penyediaan Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat Daripada Garam Pirolidinium Iodida	23
2.4	Penyediaan Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat Daripada Garam Pirolidinium Iodida	27
2.5	Penghasilan Gelang Berahli Enam	33
2.6	Orientasi Penambahan <i>Endo</i> Dan Penambahan <i>Ekso</i>	34
2.7	Interaksi Orbital Molekul Untuk Tindak Balas Diels-Alder	34
2.8	Sintesis <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (43) Dan <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (44)	35
2.9	Pola Pemecahan Ion Molekul Sebatian (43) dan (44)	40
2.10	Sintesis <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) Dan <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47)	45
2.11	Pola Pemecahan Ion Molekul Sebatian (46) Dan (47)	49
2.12	Sintesis <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49)	53
2.13	Mekanisme Pembentukan <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2- dikarboksimida (49)	55
2.14	Pola Pemecahan Ion Molekul Sebatian (48)	57

SENARAI LAMPIRAN

LAMPIRAN	TAJUK	MUKA SURAT
1	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N,N</i> -dimetilpirolidinium Iodida (20)	86
2	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -etil- <i>N</i> -metilpirolidinium Iodida (21)	87
3	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -propilpirolidinium Iodida (22)	88
4	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metilpirolidinium Iodida (23)	89
5	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -pentilpirolidinium Iodida (24)	90
6	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heksil- <i>N</i> -metilpirolidinium Iodida (25)	91
7	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heptil- <i>N</i> -metilpirolidinium Iodida (26)	92
8	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N,N</i> -dimetilpirolidinium Tetrafluoroborat (27)	93
9	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -etil- <i>N</i> -metilpirolidinium Tetrafluoroborat (28)	94
10	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -propilpirolidinium Tetrafluoroborat (29)	95

11	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metil pirolidinium Tetrafluoroborat (30)	96
12	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -pentil pirolidinium Tetrafluoroborat (31)	97
13	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heksil- <i>N</i> -metil pirolidinium Tetrafluoroborat (32)	98
14	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heptil- <i>N</i> -metil pirolidinium Tetrafluoroborat (33)	99
15	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N,N</i> -dimetil pirolidinium Heksafluorofosfat (34)	100
16	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -etil- <i>N</i> -metil pirolidinium Heksafluorofosfat (35)	101
17	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -propil pirolidinium Heksafluorofosfat (36)	102
18	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metil pirolidinium Heksafluorofosfat (37)	103
19	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -pentil pirolidinium Heksafluorofosfat (38)	104
20	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heksil- <i>N</i> -metil pirolidinium Heksafluorofosfat (39)	105
21	Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heptil- <i>N</i> -metil pirolidinium Heksafluorofosfat (40)	106
22	Spektroskopi IM Bagi Aduk <i>N</i> -endo-norbonena-5,6- dikarboksimida (43) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	107
23	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi aduk <i>N</i> -endo-norbonena-5,6- dikarboksimida (43) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	108
24	Kromotogram Bagi Aduk <i>N</i> -endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	109

25	SJ Bagi <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (43) Dan <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	110
26	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan)	111
27	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan)	112
28	Spektroskopi IM Bagi Aduk <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	113
29	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi Aduk <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	114
30	Kromotogram Bagi Aduk <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	115
31	SJ Bagi <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (43) Dan <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	116
32	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida(43) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K. L. N. Penyediaan)	117
33	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K. L. N. Penyediaan)	118

34	Spektroskopi IM Bagi Aduk <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen)	119
35	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi Aduk <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen)	120
36	Kromotogram Bagi Aduk <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen)	121
37	SJ Bagi <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (43) Dan <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen)	122
38	Spektroskopi IM Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	123
39	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	124
40	Kromotogram Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	125
41	SJ Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) Dan <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	126
42	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan)	127
43	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan)	128

44	Spektroskopi IM Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	129
45	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	130
46	Kromotogram Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	131
47	SJ Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) Dan <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	132
48	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan)	133
49	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan)	134
50	Spektroskopi IM Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Menggunakan Pelarut Etil Asetat)	135
51	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Menggunakan Pelarut Etil Asetat)	136
52	Kromotogram Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Menggunakan Pelarut Etil Asetat)	137
53	SJ Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) Dan <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Menggunakan Pelarut Etil Asetat)	138

54	Spektroskopi IM Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida(49) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	139
55	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	140
56	Kromotogram Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	141
57	SJ Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	142
58	Spektroskopi IM Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	143
59	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	144
60	Kromotogram Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	145
61	SJ Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29))	146
62	Spektroskopi IM Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen)	147
63	Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen)	148
64	Kromotogram Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen)	149
65	SJ Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen)	150

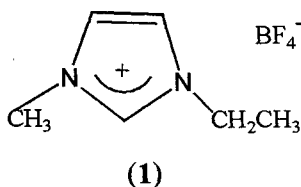
BAB I

PENGENALAN

1.1 Latar Belakang

Cecair ionik ditafsirkan sebagai suatu bahan yang mengandungi hanya spesies ion, iaitu tiada molekul neutral di dalamnya [1]. Cecair ionik telah ditemui oleh Hurley dan Weir dari Rice Institute, Texas, Amerika Syarikat pada tahun 1940an semasa mereka melakukan ujikaji penyaduran elektrik ke atas aluminium dengan menambahkan garam *N*-alkilpirilidinium kepada aluminium klorida dan memanaskan campuran tersebut lalu membentuk cecair ionik yang tidak berwarna dan tidak stabil terhadap lembapan [2]. Bermula dari penemuan tersebutlah cecair ionik telah dikaji potensinya secara meluas sebagai suatu bahan elektrolit dalam bidang elektrokimia.

Penemuan garam 1-etil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat (**1**) yang wujud sebagai cecair pada 25 °C dan stabil terhadap lembapan pada awal 1990-an telah meluaskan lagi penggunaan cecair ionik. Selain potensi yang besar dalam bidang elektrokimia, cecair ionik juga turut mempunyai aplikasi dalam bidang pemangkinan, tindak balas pemisahan, pengekstrakan dan sintesis organik sebagai pengganti kepada pelarut organik lazim [3,4]. Tidak ketinggalan juga, penyelidikan mengenai cecair ionik pada hari ini turut tertumpu dalam pemangkinan enzim atau bidang tindak balas bio-proses pada pelbagai fasa [2].



Suatu bahan yang dikatakan cecair ionik haruslah mempunyai sifat-sifat kimia dan fizik seperti kekonduksian ionik yang tinggi, tekanan wap dan takat lebur yang rendah, stabil pada suhu tinggi, tidak mudah terbakar, kekutuban yang tinggi, melarutkan kebanyakan bahan organik dan tak organik, tidak membentuk pengkoordinatan dengan logam dan tidak larut dalam kebanyakan pelarut organik [1-4].

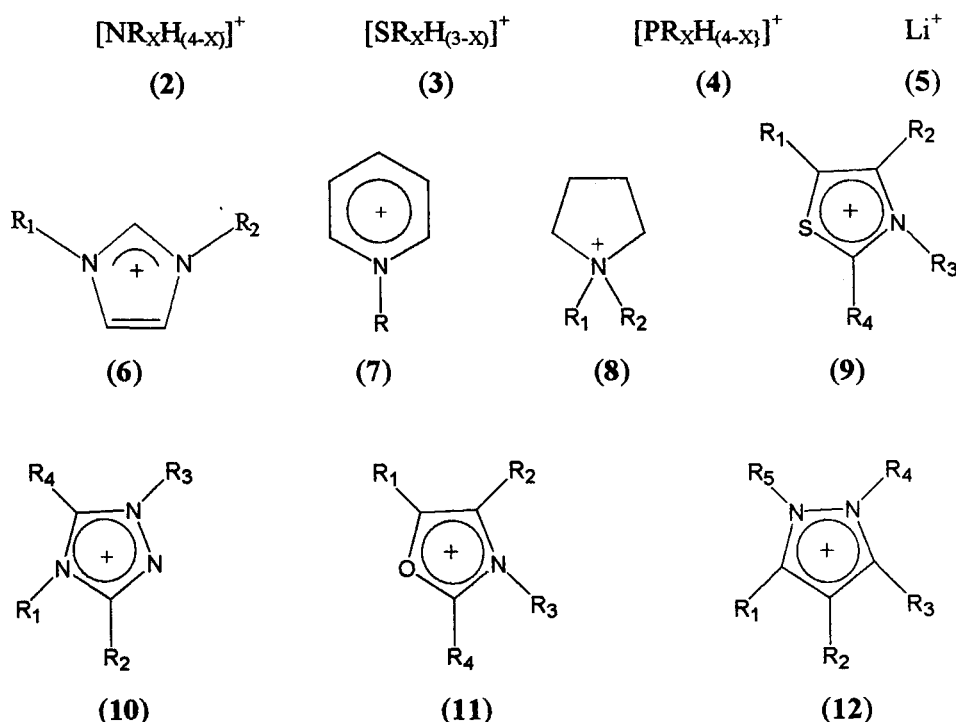
1.2 Kombinasi Anion Dan Kation Yang Digunakan

Berdasarkan pemerhatian yang telah dilakukan terhadap kajian yang lepas, didapati banyak kombinasi antara kation-anion yang telah berjaya memberikan cecair ionik pada suhu bilik. Hasil daripada pemerhatian tersebut juga mendapati pemilihan jenis kation dan anion amat penting untuk memperolehi cecair ionik yang memiliki sifat yang dikehendaki. Ini disokong pula dengan bukti yang menunjukkan kebolehubahsuaian sifat fizik dan kimia cecair ionik boleh dilakukan dengan menukar jenis kation atau anion yang digunakan [1-10].

1.2.1 Kation

Pemilihan kation yang akan digunakan dalam proses sintesis cecair ionik amat penting. Ini kerana kation mempengaruhi sifat fizik bagi sesuatu cecair ionik. Kation bersaiz besar dan tidak simetri akan menyebabkan cecair ionik yang diperolehi mempunyai takat lebur yang rendah. Walau bagaimanapun, kadangkala kation juga didapati turut memberikan sedikit kesan terhadap sifat kimia cecair ionik [1,2,6-8]. Rajah 1.1 menunjukkan beberapa contoh kation yang sering digunakan para penyelidik untuk mensintesis cecair ionik [2]. Antaranya termasuklah kation

seperti ammonium (2), sulfonium (3), fosfonium (4), litium (5), imidazolium (6), piridinium (7), pirolidinium (8), tiazolium (9), triazolium (10), oksazolium (11) dan pirazolium (12).



Rajah 1.1: Beberapa Kation Yang Digunakan Dalam Penyediaan Cecair Ionik

Antara kation yang digunakan, kation yang berasaskan imidazolium (6) adalah amat digemari penggunaannya oleh para penyelidik. Ini kerana ianya mampu mempunyai sifat kimia dan fizik yang luas [1-3,5-12]. Walau bagaimanapun bagi 1,3-dialkilimidazolium heksafluorofosfat dengan kumpulan dibutil, dipentil, dioktil, dinonil dan didekil didapati tidak wujud sebagai cecair pada suhu bilik. Ini menunjukkan yang sifat fizik bagi sesetengah cecair ionik masih tidak dapat diramalkan dengan tepat [1,2].

Selain daripada kation yang berasaskan imidazolium (6), kation yang berasaskan pirolidinium (8) juga mendapat perhatian daripada para penyelidik, terutama sekali dalam bidang elektrokimia sebagai elektrolit pada sel solar dan bateri. Ini kerana sifat kekonduksian ionik yang dimiliki olehnya adalah amat tinggi [8,11,12].

Oleh itu, untuk memperolehi cecair ionik yang memiliki takat lebur yang rendah serta menyamai suhu bilik, pemilihan kation harus diberi perhatian kerana ianya memberikan kesan yang besar terhadap sifat fizik cecair ionik yang akan dihasilkan.

1.2.2 Anion

Pemilihan anion juga harus diberi perhatian. Ini kerana jenis anion akan turut memberikan kesan terhadap cecair ionik yang diperolehi. Jika jenis kation dikaitkan dengan sifat fizik, jenis anion pula akan mempengaruhi sifat kimia bagi sesuatu cecair ionik [2]. Sebagai contoh, anion BF_4^- dan PF_6^- akan memberikan cecair ionik yang diperolehi bersifat stabil terhadap udara dan lembapan, manakala anion I^- pula menyebabkan cecair ionik yang terhasil memiliki kestabilan yang rendah terhadap udara dan lembapan [1].

Secara umumnya, anion boleh dikelaskan kepada dua bahagian, iaitu kumpulan anion polinukleus seperti, Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Au_2Cl_7^- , Fe_2Cl_7^- dan $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, dengan kesemua anion ini terbentuk melalui tindak balas dengan asid Lewis. Kebiasaannya, anion jenis ini sangat peka terhadap air dan udara. Bahagian kedua pula ialah anion mononukleus yang mengarah kepada penghasilan cecair ionik yang menghampiri pH neutral. Contoh anion mononukleus termasuklah BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , ZnCl_3^- , CuCl_2^- , SnCl_3^- , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$, CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , CH_3SO_3^- , NTf_2^- dan lain-lain.

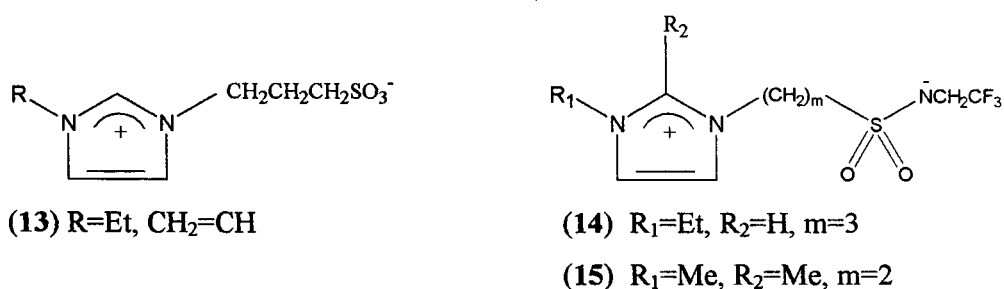
Antara anion yang disenaraikan di atas, anion NTf_2^- merupakan anion yang sering mendapat perhatian penyelidik dalam menyediakan cecair ionik disebabkan anion tersebut akan membentuk garam yang kebiasaannya mempunyai kestabilan yang tinggi terhadap haba (lebih daripada 400 °C). Selain itu, garam yang dihasilkan daripada anion jenis ini mudah disediakan melalui tindak balas penukargantian ion menggunakan litium triflorometilsulfonilamida. Ini berlaku kerana wujudnya

pentaksetempatan cas negatif yang menyebabkan anion sukar untuk bergabung dengan kation akibat daripada elektronnya yang sentiasa bergerak [12].

Walaupun dilabelkan sebagai antara anion terbaik, namun masih terdapat kelemahan pada anion NTf_2^- tersebut, iaitu kos perbelanjaan yang tinggi untuk membelinya [2]. Sebagai alternatif, anion BF_4^- dan PF_6^- telah digunakan. Ini kerana daripada kajian yang terdahulu, didapati kedua-dua anion tersebut turut menunjukkan kestabilan yang baik terhadap air dan lembapan di samping kosnya yang jauh lebih murah serta mudah untuk diperolehi.

1.2.3 Cecair Ionik Jenis Zwitter-Ion

Kation yang mengandungi ikatan kovalen dan terdapat anion pada hujung yang lainnya seperti kumpulan sulfonat (**13**) atau sulfonamida (**14**) dan (**15**) dikategorikan sebagai cecair ionik jenis zwitter-ion [2] ditunjukkan dalam Rajah 1.2. Contoh yang paling mudah dilihat adalah seperti pada sebatian imidazolium (**6**). Kation jenis ini amat mudah disediakan, iaitu dengan hanya menambahkan LiNTf_2 pada kuantiti molar yang setara terhadap imidazolium (**6**) bagi membentuk keadaan peralihan kaca pada suhu -16°C . Garam zwitterion bagi imidazolium ini, (**14**: $T_g = -61^\circ\text{C}$; **15**: $T_g = -23^\circ\text{C}$) menunjukkan sifat yang unik. Sebagai contoh, ianya mempunyai ketumpatan ion yang tinggi tetapi tidak boleh berlaku pentaksetempatan cas padanya. Selain itu, ianya juga boleh bertindak sebagai pengalir ion yang baik [1,2,5-8].



Rajah 1.2: Beberapa Contoh Garam Zwitter-Ion Berasaskan Imidazolium

1.3 Mengapa Memilih Cecair Ionik

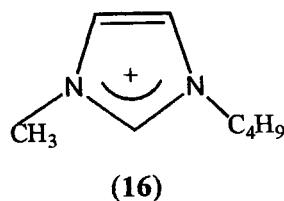
Walaupun cecair ionik telah ditemui sejak tahun 1940an lagi, namun penggunaannya dalam industri kimia hanya mendapat perhatian secara serius dan meluas sejak sedekad yang lalu. Ini disebabkan oleh beberapa sifat istimewa yang terdapat padanya seperti kepelbagaian sifat fizik dan sifat mesra alam.

1.3.1 Kepelbagaian Sifat Fiziknya

Sebagai mana yang telah dijelaskan sebelum ini, antara sifat penting bagi cecair ionik ialah tekanan wapnya yang rendah dan mempunyai julat operasi yang agak luas, iaitu dari $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hingga $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Disebabkan keistimewaan tersebut, cecair ionik telah digunakan secara meluas sebagai pelarut alternatif, iaitu pengganti kepada penggunaan pelarut organik lazim pada masa kini. Walau bagaimanapun, sifat yang paling utama bagi cecair ionik adalah kebolehan pengubahsuaian sifat kimia dan fiziknya melalui penggunaan kombinasi kation dan anion yang pelbagai. Ini secara langsung telah menghasilkan suatu pola yang lebih luas bagi sifat fizik dan kimianya berbanding dengan pelarut organik lazim. Sebagai contoh, penggunaan kation 1-butyl-3-metylimidazolium (**16**) dengan kombinasi anion yang berbeza-beza akan turut memberikan sifat fizik cecair ionik yang berbeza seperti yang telah disenaraikan dalam Jadual 1.1 [2].

Jadual 1.1: Sifat Fizik Beberapa Cecair Ionik

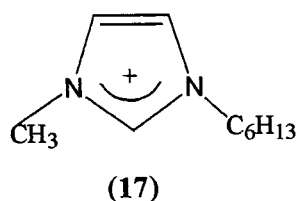
Anion	Takat lebur ($^{\circ}\text{C}$)	Ketumpatan (g cm^{-3})	Kelikatan (mPas)	Kekonduksian (S m^{-1})
BF_4^-	-82	1.170 (30 $^{\circ}\text{C}$)	233 (30 $^{\circ}\text{C}$)	0.173 (25 $^{\circ}\text{C}$)
PF_6^-	-61	1.370 (30 $^{\circ}\text{C}$)	312 (30 $^{\circ}\text{C}$)	0.146 (25 $^{\circ}\text{C}$)
CF_3SO_3^-	16	1.290 (20 $^{\circ}\text{C}$)	90 (20 $^{\circ}\text{C}$)	0.37 (20 $^{\circ}\text{C}$)
CF_3CO_2^-	-50	1.209 (21 $^{\circ}\text{C}$)	73 (20 $^{\circ}\text{C}$)	0.32 (20 $^{\circ}\text{C}$)
NTf_2^-	-4	1.429 (19 $^{\circ}\text{C}$)	52 (20 $^{\circ}\text{C}$)	0.39 (20 $^{\circ}\text{C}$)



Selain daripada contoh di atas, para penyelidik juga mendapati kelikatan cecair ionik selalunya bergantung kepada panjang rantai alkil yang digunakan. Jika rantai alkil yang dipilih adalah rantai yang padat dan bercabang, keterlarutan cecair ionik akan berkurang. Bagi sesuatu sebatian yang digunakan sebagai kation, kelikatan cecair ionik yang dihasilkan daripadanya akan berkurang mengikut urutan berikut :

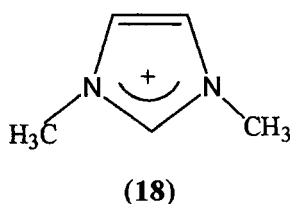


Keterlarutan cecair ionik dalam air bergantung kepada jenis anion, suhu dan panjang rantai alkil pada kation [1,2,7]. Sebagai contoh, kation 1-butyl-3-metilimidazolium ([BMIm]) (16) yang dikombinasikan dengan anion seperti BF_4^- , CF_3SO_3^- , CF_3CO_2^- , NO_3^- dan garam kumpulan halida, akan menghasilkan suatu cecair ionik yang sangat peka terhadap air daripada udara dan sekitaran pada 25°C untuk membentuk suatu sebatian yang terlembap-cair. Bagaimanapun, dengan menyejukkan campuran [BMIm][BF_4]/air pada 4°C , ianya didapati akan terpisah kepada dua fasa.



Satu cara lagi ialah dengan menukarkan kation [BMIm] kepada 1-heksil-3-metilimidazolium ([HMIm]) (17) yang mempunyai rantai alkil yang lebih panjang. Apabila kation [HMIm] ini dikombinasikan dengan anion BF_4^- , cecair ionik yang kurang reaktif akan terhasil dan bertindak balas dengan air pada suhu bilik. Ini

berbeza dengan anion PF_6^- , SbF_6^- , NTf_2^- dan BR_4^- yang kesemuanya menunjukkan kereaktifan dan keterlarutan yang rendah terhadap air. Walau bagaimanapun, kombinasi 1,3-dimetilimidazolium (18) yang mempunyai satah simetri dan dengan rantai alkil lebih pendek dengan anion PF_6^- akan menyebabkan ianya lebih peka dan mudah larut dalam air [1,2,13]. Oleh itu, dengan adanya kebolehubahsuaian sifat kimia dan fizik cecair ionik melalui penggunaan kombinasi kation dan anion yang pelbagai, secara langsung ini akan memberikan banyak pilihan kepada para penyelidik untuk memilih cecair ionik yang sesuai digunakan sebagai pelarut alternatif dalam sesuatu tindak balas.



1.3.2 Mesra Alam

Pelarut organik telah digunakan dalam kebanyakan tindak balas kimia sejak sekian lama. Oleh itu, tidak dapat disangkalkan lagi bahawa pelarut organik telah memberikan banyak sumbangan dalam pelbagai cabang dalam bidang kimia. Di samping kebaikan yang telah diberikannya, penggunaan pelarut organik juga tidak dapat lari daripada kenyataan yang ianya juga merupakan salah satu daripada penyumbang masalah yang besar terhadap kebersihan alam sekitar. Ini disebabkan oleh sifatnya yang mudah meruap, beracun serta mudah terbakar. Selain itu, dari segi ekonomi pula, operasi pengendalian yang membabitkan pelarut organik agak mahal, kerana sukar untuk dipisahkan dan disingkir daripada hasil tindak balas serta tidak lazim digunakan semula selepas sesuatu tindak balas.

Sebaliknya cecair ionik mempunyai tekanan wap yang rendah, mudah dipisahkan, boleh diguna semula selepas sesuatu proses tindak balas kimia dan boleh melarutkan banyak jenis bahan organik dan tak organik. Disebabkan keistimewaan

tersebut cecair ionik mempunyai potensi sebagai medium pelarut yang bersifat mesra alam kepada proses penting dalam bidang industri kimia.

Terbaru, cecair ionik telah didapati menjanjikan penggunaan yang penting dalam tindak balas sintesis, pemangkinan, pempolimeran, pemisahan dan proses pengekstrakan [4].

1.4 Penggunaan Cecair Ionik

Sejak ditemui beberapa dekad yang lalu, para penyelidik pada hari ini tidak berhenti-henti menjalankan kajian ke atas penggunaan cecair ionik ini. Berikut adalah beberapa contoh kelebihan cecair ionik yang berjaya diketengahkan oleh para penyelidik.

1.4.1 Cecair Ionik Sebagai Mangkin Dwifasa

Salah satu bidang yang cecair ionik dijangka akan memberi kesan dan perubahan yang besar adalah dalam bidang pemangkinan homogenus. Seperti yang diketahui umum, mangkin homogenus tidak banyak digunakan dalam tindak balas atau proses di industri kerana keadaan tindak balas yang kurang agresif berbanding dengan mangkin heterogenus. Antara faktor lain yang menyebabkan mangkin homogenus ini kurang digunakan di industri, adalah kerana kesukaran untuk memisahkan hasil atau reaktan dengan mangkin. Untuk melakukan pemisahan ke atas mangkin ini, selalunya teknik tertentu diperlukan seperti proses penyulingan dan kromatografi yang agak mahal dan mungkin juga akan mengurangkan kuantiti mangkin, hasil atau keduanya [3,4]. Oleh sebab itulah, kebanyakan tindak balas di industri menggunakan mangkin heterogenus kerana ianya dapat mengurangkan kos serta masa tindak balas.

Kini, dengan penemuan cecair ionik, masalah pemisahan terhadap mangkin homogenus boleh diselesaikan. Ini kerana, cecair ionik akan membentuk salah satu

daripada fasa kerana cecair ionik tidak bercampur dengan kebanyakan pelarut organik, tetapi mampu untuk melarutkan logam yang telah digunakan sebagai mangkin. Fasa kedua terdiri daripada pelarut organik termasuk reagen yang melarut seperti olefin. Setelah tindak balas selesai, campuran tindak balas tersebut dibiarkan terpisah kepada dua fasa. Lapisan organik akan disejat bagi memberikan hasil, manakala baki mangkin tersebut kekal dalam fasa ionik dan akan terpisah secara sendiri daripada hasil [3]. Melalui proses ini, mangkin tersebut dapat digunakan semula sepenuhnya dan dapat menjimatkan kos. Hasil yang diperolehi juga adalah hasil yang tulen. Sebagai contoh, Dyson dan Welton telah menggunakan cecair ionik sebagai mangkin dalam proses pengeluaran bahan farmaseutikal kerana kebanyakan mangkin yang digunakan oleh industri kimia dan farmaseutikal sukar dipisahkan selepas tindak balas selesai dan kadang-kala ubat-ubatan tersebut dicemari oleh logam yang toksik daripada mangkin [4]. Sebagai kesimpulan, sekiranya dilihat daripada segi ekonomi dan praktikalnya, penggunaan cecair ionik sudah pasti akan memberikan keuntungan yang berlipat kali ganda sekiranya pemisahan hasil dan keperolehan semula mangkin menjadi semakin mudah dan ringkas.

1.4.2 Cecair Ionik Sebagai Pelarut

Sejak terciptanya Revolusi Industri di Eropah pada awal abad ke-19, air telah menjadi medium utama dalam segala tindak balas kimia dan sehinggalah ke hari ini air juga telah digunakan secara meluas dalam industri pemangkinan logam dwifasa. Walau bagaimanapun, penggunaan air sebagai suatu sistem pelarut masih lagi terhad kerana bahan organik tidak dapat melarut sepenuhnya dalam air. Ini secara langsung menjadikan kadar tindak balas bagi bahan organik adalah rendah dalam air. Tambahan pula, air merupakan pelarut yang mempunyai kuasa pengkoordinatan yang kuat, dengan itu air boleh bertindak balas dengan kompleks organologam dengan ikatan karbon-halida atau ikatan logam-halida. Oleh itu, air tidak sesuai lagi untuk digambarkan sebagai pelarut yang berguna bagi mangkin dua fasa kerana ianya masih lagi belum mampu untuk diaplikasikan kepada semua mangkin tanpa mengalami perubahan pada kationnya [3].

Namun, sejak 10 tahun kebelakangan ini cecair ionik telah dikelaskan sebagai pelarut alaf baru. Ini kerana sifat cecair ionik yang stabil terhadap air dan udara ini telah menjadikannya sebagai alternatif terbaik untuk menggantikan pelarut organik. Dengan tekanan pengewapan yang rendah dan potensi yang besar untuk digunakan semula, menjadikan cecair ionik sebagai pelarut yang mesra alam dan alternatif terbaik untuk menggantikan pelarut organik yang mudah meruap [4]. Kesemua keistimewaan tersebut disebabkan cecair ionik mempunyai kekutuban yang tinggi. Pernyataan tersebut telah disokong melalui kajian ke atas interaksi pelarut-larutan dalam cecair ionik 1,3-dimetilimidazolium (**18**) yang dikombinasikan dengan pelbagai anion seperti PF_6^- , NTf_2^- , BF_4^- dan CF_3SO_3^- menggunakan pewarna solvatokromik. Kesemua cecair ionik tersebut telah dilakukan perbandingan dengan menggunakan pelarut yang mempunyai rantai alkohol primer pendek melalui proses tindak balas Diels-Alder siklopentadiena dengan metil akrilat [2]. Didapati, kepilihan *endo/ekso* mempunyai perkaitan dengan kekutuban dan keasidan pelarut untuk memberikan kepilihan stereoisomernya yang agak tinggi dengan nisbah 6.1:1 melalui penggunaan $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ dan nilai ini hampir menyerupai penggunaan metanol dengan nisbah 6.7:1.

Satu lagi sifat cecair ionik yang amat menakjubkan ialah kehadiran air dalam proses tindak balas Diels-Alder tidak akan mempengaruhi aduk. Ini amat berbeza dengan penggunaan pelarut organik lazim, kerana kehadiran air walaupun pada kuantiti yang kecil, akan merosakkan keseluruhan proses [3,4]. Selain itu, penggunaan cecair ionik dalam sintesis juga didapati lebih cekap dengan memperolehi hasil pada kuantiti dan ketulenan tinggi berbanding dengan penggunaan pelarut organik lazim [2-4,13-15]. Ini kerana produk dengan mudah boleh dipisahkan daripadanya. Pemisahan begini bermakna proses yang sukar atau rumit tidak diperlukan lagi untuk mengumpulkan produk seperti yang dilakukan apabila menggunakan pelarut organik lazim.

Satu lagi proses tindak balas yang melibatkan penggunaan cecair ionik sebagai pelarut ialah pengalkilan Friedel-Crafts [2-4]. Sebagaimana yang diketahui, tindak balas ini adalah bertujuan untuk menambahkan kumpulan alkil dan aril kepada molekul yang mengandungi gelang aromatik seperti benzena dan piridina untuk menghasilkan sebatian lain. Sebagai contoh, benzena ditindakbalaskan dengan

etilbenzena melalui proses pengakilan untuk menghasilkan suatu sebatian pengantara yang akan dinyahhidrogenkan untuk membentuk sumber stirena. Bahan ini boleh digunakan sebagai salah satu bahan untuk menghasilkan produk kecantikan, farmaseutikal, agrokimia, dan bahan perisa. Jadi secara tidak langsung cecair ionik juga telah membantu membangunkan industri penjagaan kecantikan yang sedang berkembang pesat pada hari ini yang disebabkan oleh permintaan tinggi terhadap bahan kosmetik. Oleh itu, sekiranya penggunaan cecair ionik dipandang dari sudut kimia, dapat diperhatikan yang potensi utama penggunaan cecair ionik adalah untuk meningkatkan lagi kadar dan kepilihan tindak balas berbanding penggunaan pelarut organik lazim. Dari segi ekonomi dan praktikal pula, penggunaan cecair ionik lebih menjimatkan disebabkan tindak balas berlaku pada suhu yang rendah. Oleh itu, secara tidak langsung akan mengurangkan penggunaan tenaga, malahan juga kos operasi. Akhir sekali, ianya tidak toksik dan boleh digunakan semula selepas sesuatu proses tindak balas sehingga lima kali [4].

Pada masa kini, walaupun pelbagai penemuan terbaru tentang cecair ionik telah ditemui oleh para penyelidik, hakikatnya penggunaan cecair ionik masih lagi pada peringkat awal berbanding dengan pelarut organik lazim. Oleh yang demikian, dalam kajian yang dijalankan, sifat bagi cecair ionik hendaklah diramalkan terlebih dahulu sebelum mengoptimumkan penggunaannya [1].

1.4.3 Cecair Ionik Sebagai Elektrolit Bateri

Sebagaimana yang diketahui, cecair ionik sebenarnya telah dibangunkan oleh penyelidik elektrokimia beberapa dekad yang lalu untuk digunakan sebagai suatu sistem kuasa. Ini disebabkan cecair ionik mempunyai tettingkap elektrokimia yang luas, kekonduksian yang tinggi serta julat operasi terma yang luas [1,3,5-8,11,12]. Oleh kerana faktor tersebut cecair ionik telah dikatakan sebagai calon yang paling sesuai digunakan di dalam bidang elektrokimia seperti superkapasitor, sel bahan api, sel fotovoltaiik dan lain-lain lagi. Ini terbukti apabila badan kerajaan seperti “NATO”, “US Air Forces” dan “UK’s Defence Evaluation and Research Agency (Dera)”, telah mengeluarkan modal yang besar dalam bidang kajian ini untuk mengaplikasikan cecair ionik dalam sistem peluru berpandu dan kapal selam [3,4,16].

Peningkatan permintaan terhadap bateri yang mempunyai kemampuan tinggi dalam pelbagai aplikasi seperti dalam bidang elektronik, telefon selular, barangan elektrik dan lain-lain kegunaan telah menyebabkan para penyelidik berlumba-lumba untuk mendapatkan suatu elektrolit bukan akueus sebagai jalan penyelesaian kepada masalah ini. Oleh kerana itu, cecair ionik yang dikatakan mempunyai potensi julat elektrokimia yang luas dan mampu berperanan sebagai elektrolit yang tidak diturunkan atau dioksidakan oleh elektrod telah dikaji. Sebagai contoh, cecair ionik bersuhu rendah telah dikatakan berkeupayaan sebagai elektrolit yang baik kepada bateri Li (ion litium) yang boleh dicas semula. Ini kerana ianya boleh berfungsi pada 4.5 V berbanding dengan elektrolit akueus yang hanya berfungsi pada 1.2 V. Oleh itu, ianya bakal menjadi suatu saingan kepada bateri lain kerana bateri berasaskan ion-Li telah dikenalpasti sebagai suatu bateri yang mempunyai kekonduksian elektrolit yang stabil secara elektrokimia (mempunyai had positif 4.5 V melawan Li) dan mempunyai keupayaan yang tinggi untuk diguna semula. Sebagai contoh, kekonduksiannya boleh mencapai sehingga lima kali lebih tinggi berbanding dengan pelarut bukan akueus atau kombinasi garam yang digunakan dalam bateri-Li [3-5,7,8].

1.4.4 Cecair Ionik Dan Bahan Api

Penggunaan petrol dan diesel sebagai bahan api utama bagi kenderaan bermotor pada hari ini secara langsung telah mengakibatkan kepada peningkatan terhadap pencemaran udara. Ini kerana petrol dan diesel mengandungi sebatian aromatik seperti benzena yang tidak akan terbakar dengan sempurna berbanding dengan hidrokarbon yang berantai lurus. Bahan pencemar ini amat cenderung untuk mendatangkan masalah terhadap kesihatan seperti penyakit kanser. Oleh yang demikian, penggunaan cecair ionik telah dilihat sebagai salah satu alternatif untuk menghasilkan pembakaran bahan api yang sempurna dalam kenderaan bermotor.

Welton dan Dyson dalam kajian mereka telah menemui yang percampuran mangkin yang melarut dalam cecair ionik akan menambahkan atom hidrogen kepada sebatian aromatik pada suhu bilik, lalu bahan api tersebut akan ditukarkan kepada hidrokarbon tepu untuk memberikan pembakaran bahan api yang lengkap dan sekali

gus mengurangkan pencemaran daripada enjin [3,4,16]. Ini secara langsung dapat mengurangkan kos terhadap pemeliharaan dan pemuliharaan alam sekitar.

1.5 Penyataan Masalah

Peningkatan mendadak terhadap penggunaan pelarut organik lazim dalam bidang sintesis sejak beberapa dekad yang lalu telah mengakibatkan peningkatan terhadap pencemaran alam sekitar dan kos pengeluaran. Ini kerana kebanyakan pelarut organik lazim tidak boleh digunakan semula, mempunyai tekanan wap yang tinggi, mudah terbakar dan toksik. Penemuan pelarut generasi baru yang dikenali sebagai 'molten salt' yang berasaskan kombinasi imidazolium dan anion Al_2Cl_7^- , Fe_2Cl_7^- dan lain-lain pada sekitar tahun 1970an telah membuka jalan baru kepada penyelidik untuk menjalankan kajian ke atas pelarut tersebut sehingga ianya terbukti mampu untuk menggantikan peranan pelarut organik lazim dalam hampir semua tindak balas kimia [2-4,16-18]. Antara ciri-ciri penting yang terdapat pada 'molten salt' tersebut adalah seperti tekanan wap dan takat lebur yang rendah, stabil pada suhu tinggi, tidak mudah terbakar, kekutuban yang tinggi, melarutkan kebanyakan bahan organik dan tak organik, tidak larut dengan kebanyakan pelarut organik dan boleh digunakan semula. Walau bagaimanapun, 'molten salt' yang mempunyai anion jenis polinukleus itu didapati mempunyai kestabilan yang amat rendah, terutama sekali terhadap air dan lembapan. Selain daripada itu, kehadiran unsur logam dalam anionnya didapati turut memberikan sedikit kesan buruk terhadap alam sekitar dan ini tidak banyak membezakannya daripada pelarut organik lazim.

Dalam kajian ini, masalah yang dihadapi oleh penggunaan pelarut organik lazim dan 'molten salt' yang berasaskan anion polinukleus akan cuba diselesaikan melalui penggunaan cecair ionik generasi terbaru yang lebih dikenali sebagai 'green solvent' atau pelarut mesra alam yang diperolehi daripada terbitan sebatian *N*-heterosiklik yang digabungkan dengan anion mononukleus seperti BF_4^- dan PF_6^- . Ciri-ciri istimewa yang terdapat pada cecair ionik generasi baru ini diramalkan akan melebihi keistimewaan yang terdapat pada 'molten salt' yang berasaskan anion

polinuklear. Antara keistimewaannya adalah tekanan wap dan takat lebur yang rendah, stabil terhadap air dan lembapan, stabil pada suhu tinggi, tidak mudah terbakar, kekutuban yang tinggi, melarutkan kebanyakan bahan organik dan tak organik, tidak membentuk pengkoordinatan dengan logam, tidak larut dengan kebanyakan pelarut organik dan boleh digunakan semula. Akhir sekali, cecair ionik ini diramalkan mempunyai sifat mesra alam disebabkan kation dan anion yang digunakan adalah berasaskan sebatian yang kurang merbahaya terhadap alam sekitar.

1.6 Objektif Kajian

Objektif pertama kajian ini adalah untuk mensintesis dan mengkaji potensi sebatian garam terbitan *N*-metilpirolidina untuk digunakan sebagai cecair ionik bagi menggantikan pelarut organik lazim dalam sesuatu tindak balas kimia.

Langkah pertama melibatkan tindak balas pengkuaterneran terhadap sebatian tersebut melalui tindak balas dengan alkil iodida dengan panjang rantai yang berbeza-beza untuk menghasilkan pelbagai garam iodida. Garam tersebut kemudiannya dicirikan dengan melalui penggunaan spektroskopi inframerah, alat pengukur takat lebur digital dan spektroskopi resonans magnet nukleus proton (RMN- ^1H).

Langkah kedua adalah tindak balas metatesis ke atas kesemua garam iodida yang berjaya diperolehi melalui tindak balas dengan argentum tetrafluoroborat dan argentum heksafluorofosfat. Kesemua garam tetrafluoroborat dan heksafluorofosfat yang berjaya diperolehi kemudiannya akan dicirikan dengan melalui penggunaan spektroskopi inframerah, alat pengukur takat lebur digital, alat pengukur ketumpatan elektronik dan spektroskopi resonans magnet nukleus proton (RMN- ^1H).

Objektif kedua kajian ini mengkaji potensi garam yang mempunyai takat lebur rendah untuk digunakan sebagai cecair ionik dalam sintesis organik seperti tindak balas Diels-Alder.

APPENDIKS

Senarai Kertas Kerja

1. Sofian Ibrahim, Mustaffa Shamsuddin, Hasnah Mohd Sirat, Zakaria Bahari, "Potensi Garam Pirolidinium Sebagai Cecair Ion", 2002, Prosiding Skam-15.
2. Sofian Ibrahim, Mustaffa Shamsuddin, Mohamad Hafiz Ahmad Tajudin, Hasnah Mohd Sirat, Zakaria Bahari, "Ionic Liquids: New Solvent For Organic Reactions", 2003, AFSS.
3. Sofian Ibrahim, Mustaffa Shamsuddin, Mohamad Hafiz Ahmad Tajudin, Hasnah Mohd Sirat, Zakaria Bahari, "Ionic Liquids: New Solvent For The Diels-Alder Reaction", 2003, ICAST.
4. Sofian Ibrahim, Mustaffa Shamsuddin, Mohamad Hafiz Ahmad Tajudin, Hasnah Mohd Sirat, Zakaria Bahari, "Cecair Ion: Pelarut Alternatif Dalam Sintesis Organik", 2003, Prosiding Skam-16.
5. Mohamad Hafiz Ahmad Tajudin, Mustaffa Shamsuddin, Sofian Ibrahim, Hasnah Mohd Sirat, Zakaria Bahari, "*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium tetrafluoroborate: New Solvent For Heck Reaction", 2003, Prosiding Skam-16.

RUJUKAN

1. R. Hagiwara and Y. Ito, "Room Temperature Ionic Liquids Of Alkylimidazolium Cations And Fluroanions", *J. Fluorine. Chem*, 2000, **105**, 221.
2. H. Oliver-Bourbigou and L. Magna, "Ionic Liquids: Perspectives For Organic And Catalytic Reactions", *J. Mol. Cat.: Chemical*, 2002, **182-183**, 419-437.
3. H. Carmicael, "Making Waves", *Chemistry In Britain*, 2000, 36-38.
4. J. D. Holbrey and K. R. Seddon, "Ionic Liquids", *Clean Product and Process* **1**, 1999, 223-236.
5. H. Ohno and M. Yoshizawa, "Ion Conductive Characteristics Of Ionic Liquids Prepared By Neutralization Of Alkylimidazoles", *Solid State Ionics*, 2002, **8608**, 303-309.
6. S. V. Dzyuba and R. A. Bartsh, "Expanding The Polarity Range Of Ionic Liquids", *Tetrahedron. Lett.*, 2002, **43**, 4657-4659.
7. M. Koel, "Physical And Chemical Properties Of Ionic Liquids Based On The Dialkylimidazolium Cation", *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 2000, **49**, 145-155.
8. D. R. McFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin and M. Forsyth, "High Conductivity Molten Salt Based On The Imide Ion", *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 1271-1278.
9. R. P. Singh, S. Manandhar and J. M. Shreeve, "New Dense Fluoroalkyl-substituted Imidazolium Ionic Liquids", *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 9497-9499.
10. V. V. Namboodiri and R. S. Varma, "An Improved Preparation Of 1,3-dialkylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids Using Microwaves", *Tetrahedron. Lett.*, 2002, **43**, 5381-5383.

11. S. Forsyth, J. Golding, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, "*N*-methyl-*N*-alkylpyrrolidinium tetrafluoroborate Salts: Ionic Solvents And Solid Electrolytes", *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 1753-1757.
12. J. Sun, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, "A New Family Of Ionic Liquids Based On The 1-alkyl-2-methylpyrrolinium Cation", *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 1707-1711.
13. H. Oliver, "Recent Developments In The Use Of Non-Aqueous Ionic Liquids For Two-Phase Catalysis", *J. Mol. Catal.: Chemical.*, 1999, **146**, 285-289.
14. C. M. Gordon, "New Development In Catalysis Using Ionic Liquids", *Appl. Cat.*, 2001, **222**, 101-117.
15. P. Ludley and N. Karodia, "Phosphonium Tosylates As Solvents For The Diels-Alder Reaction", *Tetrahedron. Lett.*, 2001, **42**, 2011-2014.
16. M. J. Earle and K. R. Seddon, "Ionic liquids. Green Solvents For The Future", *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1391-1398.
17. H. Dupont Durst and G. W. Gokel, "Experimental Organic Chemistry", New York: McGraw-Hill, 1987, 259-267.
18. M. B. Smith, "Organic Synthesis", New York: McGraw-Hill, 1994, 1113-1120.
19. R. J. Ouellette and J. D. Rawn, "Organic Chemistry", New Jersey: Prentice Hall, 1996, 1066-1090.
20. D. W. Mayo, R. M. Pike and P. K. Trumper, "Microscale Organic Laboratory", New York: John Wiley & Sons Inc., 1994, 260-271.
21. L. W. Carlos, "Diels-Alder Reactions In Chloroaluminate Ionic Liquids: Acceleration And Selectivity Enhancement", *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 2461-2464.
22. P. Ludley and N. Karodia, "Phosphonium tosylates As A Solvents For The Diels-Alder Reaction With 1,3-cyclopentadiene", *Arkivoc*, 2002, 172-175.
23. K. S. Kim and Y. H. Joo, "Exo-Selectivity In The Diels-Alder Reaction Of Cyclopentadiene With Activated Cyclic Dienophiles In Flexible Conformation", *Bull. Kor.Chem. Soc.*, 1999, **20**, 389-391.
24. S. S. Deshpande, U. D. Phalgune and A. Kumar, "Salt Effect On The *Exo/Endo* Ratio Of The Reaction Of Cyclopentadiene With Methyl Methacrylate", *Tetrahedron Lett.*, 2002, **58**, 8759-8762.

25. I. Meracz and T. Oh, "Asymmetric Diels-Alder Reactions In Ionic Liquids", *Tetrahedron. Lett.*, 2003, **44**, 6465-6468.
26. G. Cainelli, P. Galletti, D. Giacomini and A. Quintavalla, "Dynamic Solvation Effects On The *endo/exo* Selectivity Of The Diels-Alder Reaction", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 93-96.
27. S. Otto and J. B. F. N. Engberts, "Diels-Alder Reactions In Water", *Pure Appl. Chem.* 2000, **72**, 1365-1372.
28. B. A. Burkett and C. L. L. Chai, "Guidelines For Stereocontrolled Diels-Alder Reactions Of Chiral Methyldiene Piperazine-2,5-diones With Cyclopentadiene", *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2239-2242.
29. W. S. Chung and N. J. Turro, "Pressure-Induced Diastereoselectivity in Photoinduced Diels-Alder Reactions", *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 4881-4887.
30. G. Desimoni, G. Faita, M. Guala and C. Pratelli, "An Efficient Catalyst For Highly Enantioselective *exo*-Diels-Alder Reaction Between Alkenoyl-1,3-oxazolidin-2-ones And Cyclopentadiene", *Tetrahedron Lett.*, 2002, **58**, 2929-2935.
31. T. Fischer, A. Sethi, T. Welton and J. Woolf, "Diels-Alder Reaction In Room Temperature Ionic Liquids", *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 793-796.
32. Selembo, Sun, Underwood, Watson, Woycechowsky, J. Woelker and R. Minard, "Two Easy Diels-Alder Puzzles", *J. Chem. Educ.*, 1990, **67**, 524.
33. K. A. Fletcher, S. Pandey, I. K. Storey and A. E. Hendrick, "Selective Fluorescence Quenching Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons By Nitromethane With Room Temperature Ionic Liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate", *Analytica Chimica Acta.*, 2002, **452**, 89-96.
34. J. F. Huang, P. Y. Chen, I. W. Sun and S. P. Wang, "NMR Evidence Of Hydrogen Bonding In 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate Room Temperature Ionic Liquid", *J. Inorg. Chem.*, 2001, **320**, 7-11.
35. D. Zhao, M. Wu, Y. Kou and E. Min, "Ionic Liquids: Application In Catalysis", *Catalysis Today*, 2002, **2654**, 1-33.
36. J. F. Dubreuil and J. P. Bazureau, "Grafted Ionic Liquid-Phase-Supported Synthesis Of Small Organic Molecules", *Tetrahedron. Lett.*, 2001, **42**, 6097-6100.

37. J. Peng and Y. Deng, "Ionics Liquids Catalyzed Biginelli Reaction Under Solvent-Free Conditions", *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 5917-5919.
38. J. Howarth, "Oxidation Of Aromatic Aldehydes In The Ionic Liquid [Bmim]PF₆", *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 6627-6629.
39. J. Howarth, P. James and J. Dai, "The Coupling Of Aryl Halides In The Ionic Liquids [Bmim]PF₆", *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 10319-10321.
40. Rose Aini K. and Farediah A., "Pengenalan Spektroskopi (Terjemahan)", Unit Penerbit Akademik UTM, 1992, 114-119.
41. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, K. Saritha Raj and A. R. Prasad, "Room Temperature Ionic Liquids Promoted Three-Component Coupling Reactions: A Facile Synthesis Of *Cis*-Isoquinolonic Acids", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **59**, 1805-1809.
42. A. E. Visser and R. D. Rogers, "Room-Temperature Ionic Liquids: New Solvents For *f*-element Separations And Associated Solution Chemistry", *J. Of Solid State Chem.*, 2002, **x**, Article In Press.
43. J. Baudoux, A. Salit, D. Cahard and J. Plaquevent, "Ionic Liquids As Solvents Of Choice For Electrophilic Fluorination: Fluorination Of Indoles By F-TEDA-BF₄", *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 6573-6574.
44. K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, S. Kohara and K. Suzuya, "Structural Analysis Of 1-ethyl-3-methylimidazolium bifluoride Melt", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, **B 199**, 29-33.
45. J. R. Harjani, S. J. Nara and M. M. Salunkhe, "Lewis Acidic Ionic Liquids For The Synthesis Of Electrophilic Alkenes Via The Knoevenagel Condensation", *Tetrahedron. Lett.*, 2002, **43**, 1127-1130.
46. D. W. Morrison, D. C. Forbes and J. H. Davis Jr., "Base-promoted Reactions In Ionic Liquids Solvents. The Knoevenagel And Robinson Annulation Reactions", *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 6053-6055.
47. H. Wang, Q. Lu, C. Ye, W. Liu and Z. Cui, "Friction And Wear Behaviors Of Ionic Liquids Of Alkylimidazolium hexafluorophosphates As Lubricants For Steel/steel Contact", *Wear xxx*, 2003, Article In Press.

48. J. H. Davis, Jr., K. J. Forrester and T. Merrigan, "Novel Organic Ionic Liquids (OILs) Incorporating Cations Derived From The Antifungal Drug Miconazole", *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 8955-8958.
49. M. H. Valkenberg, C. deCastro and W. F. Holderich, "Friedel-Crafts Acylation Of Aromatics Catalysed By Supported Ionic Liquids", *Appl. Cat.*, 2001, **215**, 185-190.
50. J. F. Dubreuil and J. P. Bazureau, "Efficient combination Of Task-Specific Ionic Liquids And Microwave Dielectric Heating Applied To One-Pot Three Component Synthesis Of A Small Library Of 4-thiazolidinones", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **59**, 6121-6130.
51. D. L. Astolfi and F. C. Mayville, Jr., "Synthesis Of Methyl Orange Using Ionic Liquids", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 9223-9224.
52. Z. Li, C. G. Xia and C. Z. Xu, "Oxidation Of Alkanes Catalyzed By Manganese (III) porphyrin In An Ionic Liquids At Room Temperature", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 9229-9232.
53. K. Dhanalakshmi and M. Vaultier, "Rhodium Catalysed Coupling Reaction Of Myrcene With Ethyl acetoacetate In The Ionic Liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Triflimide", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **59**, 9907-9911.
54. D. L. Davies, S. K. Kandola and R. K. Patel, "Asymmetric Cyclopropanation In Ionic Liquids: Effect Of Anion And Impurities", *Tetrahedron Lett.*, 2004, **xx**, xxx-xxx, Article In Press.
55. J. Ranke, K. Molter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, and B. Jastorffa, "Biological Effects Of Imidazolium Ionic Liquids With Varying Chain Lengths In Acute *Vibrio fischeri* And WST-1 Cell Viability Assays", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, xxx, **x**, xxx-xxx, Article In Press.
56. A. Lewandowski and M. Galinski, "Carbon-Ionic Liquid Double-Layer Capacitors", *J. Phys. Chem.*, 2003, **x**, xxx-xxx, Article In Press.